

Применение динамического механического анализа и линейной дилатометрии при исследовании механизмов климатического старения прозрачных термопластов в натуральных условиях

Application of dynamic mechanical analysis and linear dilatometry in the study of the mechanisms of climatic aging of transparent thermoplastics in natural conditions

В.П. РУДНЕВ

V.P. RUDNEV

Филиал Института природно-технических систем, Сочи, Россия

Branch of Institute of Natural and Technical Systems, Sochi, Russia

stc-sochi@mail.ru

С каждым годом расширяется объем, ассортимент и области применения прозрачных термопластов, в том числе в качестве конструкционных материалов в современных высокотехнологичных изделиях и приборах. В то же время детали изделий, выполненные из данных материалов, являются одними из наиболее чувствительных элементов изделия, подверженных воздействию окружающей среды. Оценка работоспособности материала при воздействии факторов окружающей среды осуществляется путем проведения испытаний в натуральных и лабораторных условиях. Применение физических методов исследования позволяет понять механизм и кинетику процессов старения термопластичных материалов и повысить достоверность прогнозирования работоспособности в натуральных условиях.

Кроме того, использование предлагаемых методов исследования дает возможность более достоверно оценить и в случае необходимости скорректировать методы ускоренных климатических испытаний при сопоставлении механизмов старения в натуральных и искусственных условиях.

Ключевые слова: термопласты, динамический механический анализ, линейная дилатометрия, старение, релаксационные процессы, температурные переходы

The volume, assortment and application areas of transparent thermoplastics, including as construction materials in modern high-tech products and devices, are expanding every year. At the same time, parts of products made from these materials are one of the most sensitive elements of the product exposed to the environment. Assessment of material performance under the influence of environmental factors is carried out by conducting tests in full-scale and laboratory conditions. The use of physical research methods makes it possible to understand the mechanism and kinetics of the aging processes of thermoplastic materials and to increase the reliability of predicting performance under natural conditions.

In addition, the use of the proposed research methods makes it possible to more reliably evaluate and, if necessary, correct the methods of accelerated climatic tests when comparing the aging mechanisms in natural and artificial conditions.

Keywords: thermoplastics, dynamic mechanical analysis, linear dilatometry, aging, relaxation processes, temperature transitions

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-1-2-43-46

Методы исследования климатической стойкости термопластичных материалов

Исследование климатической стойкости материалов, в том числе прозрачных термопластов, можно разбить на два этапа. Первый этап – проведение испытаний материалов в натуральных условиях при воздействии окружающей среды, как в свободном состоянии, так и в сочетании с имитацией эксплуатационных факторов, или в искусственных условиях с выделением в качестве основного того или иного фактора старения. Второй этап посвящен исследованию остаточных свойств материалов и выявлению закономерностей и механизмов старения после воздействия всего спектра факторов окружающей среды.

Для термопластов на первом этапе исследования используется ряд методик, включающих как общие требования для испытания материалов [1], так и специфические, касающиеся только материалов данного класса [2]. Наиболее простым и доступным методом испытания на атмосферостойкость является свободная экспозиция материала в условиях открытой атмосферной площадки, навеса и склада, проводимая согласно [1, 2]. Эти испытания позволяют оценить атмосферостойкость материала и возможный ресурс его работы в условиях зоны проведения экспозиции с распространением прогноза на зоны эксплуатации материала с менее агрессивными воздействующими факторами. В связи с отличием реальных условий эксплуатации от простой экспозиции в натуральных условиях

встает вопрос о создании таких методик, которые бы наиболее полно отражали эти условия. Использование искусственных методов старения, таких как термическое, световое, вакуумное, влажностное и их сочетаний, помогает полнее уяснить механизм воздействия факторов окружающей среды на материал, но только в том случае, когда механизм и кинетика процессов старения термопластов в искусственных условиях идентичны старению материала в натуральных условиях.

На следующем этапе исследования климатическую стойкость материалов оценивают по изменению физико-механических свойств в процессе старения в конкретных климатических, либо в заданных условиях по существующим в настоящее время стандартам. Количественным показателем старения обычно является коэффициент сохранения свойств $K = R_t/R_0$, где R_0 – значение показателя в исходном состоянии, R_t – значение показателя после старения в течение времени t . Однако при оценке климатической устойчивости материала не менее важно знать изменение структуры материала (изменение или расход стабилизатора и пластификатора, уменьшение молекулярной массы и др.). Поэтому решение такой довольно сложной задачи, как оценка климатической стойкости и прогнозирование ресурса материалов, может быть достигнуто только на основе комплексного изучения изменения релаксационных, деформационно-прочностных, теплофизических и других свойств, а также структуры материала в различных климатических и эксплу-

атационных условиях. В связи с этим, наряду с традиционными методами оценки механических свойств, требуется использовать методы, позволяющие оценить изменение характеристик материала на молекулярном уровне. Применение таких методов как ИК-спектроскопия, дилатометрия, диэлектрические исследования, динамическая спектроскопия и др. позволяет понять механизм и кинетику процессов старения термопластичных материалов и повысить достоверность прогнозирования работоспособности в натуральных условиях, а также оценить степень корреляции с ускоренными испытаниями и в случае необходимости скорректировать режимы и параметры воздействующих факторов данных испытаний.

Как у нас в стране, так и за рубежом эти методы широко используются для исследования свойств термопластов и полимерных композиционных материалов [3–7], но недостаточно применяются для исследования процессов старения материала в натуральных условиях, что снижает эффективность работ по исследованию климатической устойчивости термопластичных материалов.

В нашем случае рассмотрим применение динамического механического анализа (ДМА) и линейной дилатометрии при исследовании механизмов старения в натуральных условиях такого класса прозрачных термопластов, как органические стекла. Исследования молекулярного движения и релаксационных процессов методом динамического механического анализа (ДМА) осуществлялись на крутильном маятнике, аналогичном [8, 9], на частоте 1 Гц со скоростью нагрева 1 град/мин, а также методом линейной дилатометрии с помощью кварцевого линейного дилатометра [8, 9].

Возможности использования физических методов при исследовании влияния воздействующих факторов внешней среды на свойства прозрачных термопластов оценивались на полиметилметакрилатных (ПММА) органических стеклах с добавкой фенилсалицилата и на фторакрилатных (тепlostойких) стеклах.

Динамические механические свойства.

Дилатометрические характеристики.

Релаксационные процессы и температурные переходы.

В качестве примера возможного применения динамического механического анализа (ДМА) рассмотрим температурные зависимости динамического модуля сдвига G' , тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ и низкочастотной скорости сдвиговых волн C_t ориентированного органического стекла АО-120 со степенью вытяжки $\epsilon = 50\%$ [10, 11] и фторакрилатного стекла марки Э-2 [10] (рис. 1, 2).

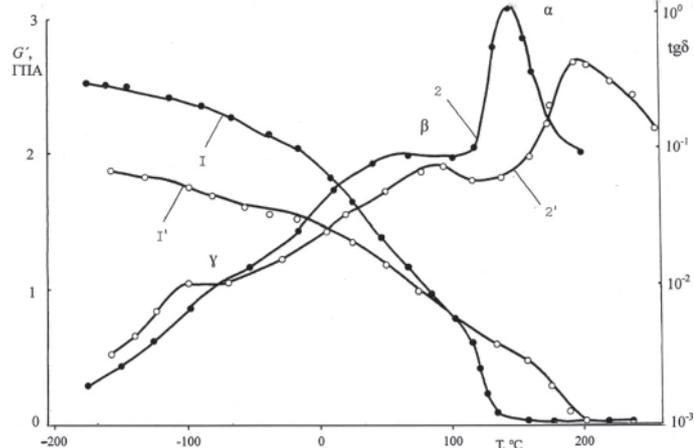


Рис. 1. Температурные зависимости динамического модуля сдвига G' (1, 1') и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ (2, 2') органических стекол АО-120 (1, 2) и Э-2 (1', 2') в исходном состоянии.

Температурные зависимости G' и $\text{tg}\delta$ (рис. 1, кривые 1, 2) стекла АО-120 в исходном состоянии хорошо согласуются с известными литературными данными для чистого ПММА [6]. Уменьшение G' от 2,5 ГПа при минус 196°C до 1,6 МПа при 147°C определяется тремя основными релаксационными процессами, которым соответствуют максимумы механических потерь на кривой $\text{tg}\delta(T)$. Основной релаксационный процесс с α -пиком при 137°C обусловлен переходом полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое, β -пик $\text{tg}\delta$ при 55°C, согласно известным представлениям [6, 12], вызван проявлением подвижности боковых эфирных групп, а наиболее низкий температурный γ -максимум при минус

103°C отвечает подвижности метильных групп, непосредственно присоединенных к основной цепи ПММА [6, 12].

Подобный характер изменения можно наблюдать и для теплостойкого стекла Э-2 (рис. 1, кривые 1', 2'). Высокотемпературный α -пик в данном случае проявляется при 190°C, что свидетельствует о большей теплостойкости стекла Э-2 по сравнению с АО-120. Положенные β - и γ -пики по температурной шкале соответствует 82°C и минус 83°C. Ход кривой G' носит более пологий характер, а переход в высокоэластическое состояние заканчивается при 192°C.

Дополнительные сведения о релаксационных процессах рассматриваемых материалов можно получить по температурным переходам, определенным по изломам на графике $C_t(T)$ (рис. 2).

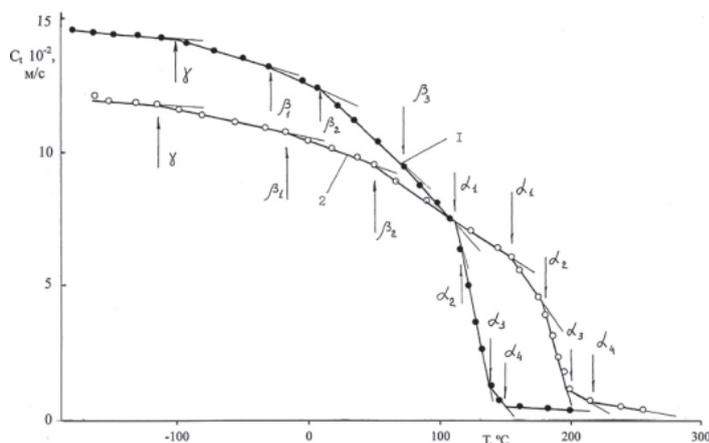


Рис. 2. Температурные зависимости низкочастотной скорости сдвиговых волн C_t органических стекол АО-120 (1) и Э-2 (2) в исходном состоянии.

С повышением температуры в исходном образце АО-120 (рис. 2, кривая 1) фиксируется семь переходов, положение которых на температурной шкале определяет границы α -, β - и γ -релаксационных процессов. Аналогичные переходы были обнаружены ранее в ряде работ [6, 12, 13].

Согласно современным представлениям, β_1 -, β_2 -, β_3 - переходы определяют температуры размораживания подвижности боковых эфирных групп и вращательного движения основных цепей относительно их продольных осей [6, 12, 13]. Переходы α_1 и α_2 могут быть отнесены к началу размораживания сегментальной подвижности в межкластерных областях и в кластерах линейного аморфного полимера, а переходы α_3 и α_4 , соответственно, к окончанию этого процесса.

По кривой 2 (рис. 2) для стекла Э-2 также легко обнаруживать подобные температурные переходы. Положение границы α -, β -, γ -переходов на шкале температур зависит от химического строения полимера [6, 12, 13] и служит надежным источником информации о молекулярной подвижности и релаксационных процессах.

Насколько соответствуют данные о молекулярной подвижности и релаксационных процессах, полученные методом линейной дилатометрии, методу ДМА – рассмотрим для тех же материалов. Коэффициенты линейного термического расширения органических стекол (КЛТР) α_T в исходном состоянии, в β -области и в области, предшествующей α -релаксации, представленные в табл. 1, рассчитаны по графикам теплового расширения образцов (рис. 3).

Таблица 1. Значения температурных переходов, определенные из динамических и дилатометрических измерений, и КЛТР органических стекол АО-120 и Э-2 в исходном состоянии.

Марка стекла	Температура переходов*, °C								КЛТР 10 ⁵ , град ⁻¹
	β_1	β_2	β_3	α_1	α_2	α_3	α_4	$\beta_2 \div \beta_3$	
АО-120 $\epsilon = 50\%$	-30 -36	10 -	62 45	94 69	116 -	128 -	-	6,0	10,0
Э-2	-20 -18	57 52	-	150 142	172 163	194 187	210 207	9,7	8,0

* – в числителе температуры переходов, определенные методом ДМА, в знаменателе – с помощью дилатометрии.

Дилатометрическая кривая оргстекла АО-120 (рис. 3, кривая 1) позволяет зафиксировать четыре перехода, температуры которых с хорошей точностью совпадают с температурами, найденными из

динамических механических измерений (табл. 1). Значения КЛТР остаются неизменными в температурных интервалах, ограниченных температурами переходов (табл. 1), и по абсолютным значениям удовлетворительно согласуются с литературными данными для чистого ПММА [6, 12, 13]. Помимо КЛТР, по дилатометрической кривой можно с достаточной точностью определить для ориентированных материалов температуру усадки T_{yc} по резкому снижению значения $\Delta l/l_0$ (рис. 3, кривая 1).

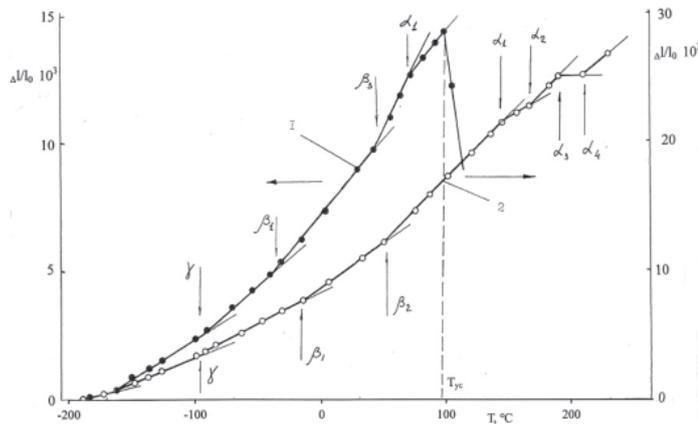


Рис. 3. Температурные зависимости относительного удлинения $\Delta l/l_0$ исходных образцов органических стекол АО-120 (1) и Э-2 (2).

Измерение теплового расширения стекла Э-2 также дает возможность выявить характеристические температуры, с достаточной точностью совпадающие с температурами, определенными по изломам кривой сдвиговых волн (рис. 3, кривая 2, табл. 1).

Полученные данными методами сведения для материалов в исходном состоянии позволяют оценить влияние различных эксплуатационных условий на механизмы и физико-химические процессы старения, протекающие в органических стеклах.

Информативность представленных методов исследования подтверждается работами [8, 9, 14–16], в которых авторы применили их для понимания физико-химических процессов, происходящих в материалах анализируемого класса при старении под воздействием различных внешних факторов и сред.

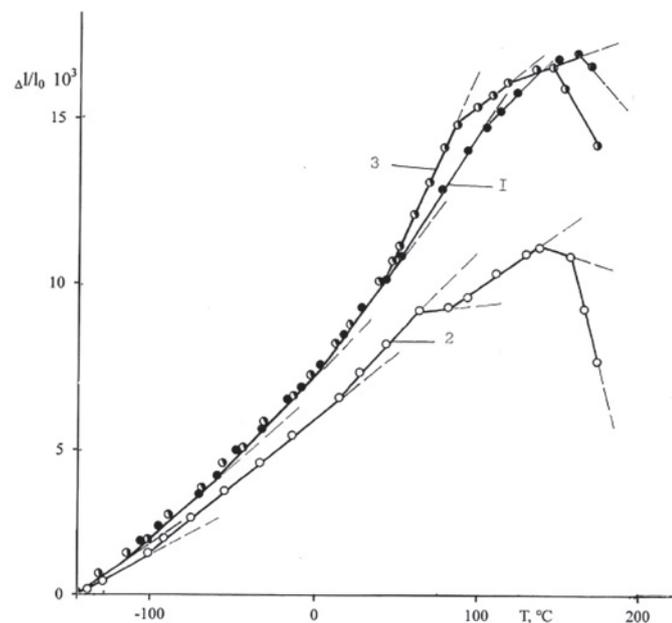


Рис. 4. Температурные зависимости относительного удлинения $\Delta l/l_0$ органического стекла СО-200 ($\epsilon=40\%$) в исходном состоянии (1) и после 18 месяцев атмосферного старения в теплом влажном климате (2, 3): образец из облучаемой поверхности (2), образец из необлучаемой поверхности (3).

Старение в натуральных климатических условиях

Применение данных методов позволило авторам работ [14] подтвердить высокую климатическую стойкость органического стекла АО-120 при длительных атмосферных испытаниях при свободной экспозиции в условиях теплого влажного климата, при которых

динамические механические свойства и дилатометрические показатели изменяются незначительно или сохраняются на исходном уровне. При длительных испытаниях (18 лет экспозиции) авторы [14] отмечают лишь рост динамического модуля сдвига при низких температурах, некоторое падение КЛТР в области, предшествующей температуре стеклования, и снижение температуры усадки в поверхностных слоях образца.

Одним из доказательств неоднородности старения [17], развивающейся достаточно быстро в теплостойких органических стеклах, послужили данные, которые были получены с помощью дилатометрических исследований органического стекла СО-200 ($\epsilon = 40\%$) [10]. Уже после 18 месяцев старения наблюдаются значительные различия в ходе дилатометрических кривых, определенных в поверхностном (облучаемом) и внутреннем (необлучаемом) слоях материала (рис. 4).

Такое поведение материала следует учитывать при прогнозировании длительных сроков эксплуатации материала и более внимательно подходить к выбору параметров воздействующих факторов ускоренных лабораторных испытаний.

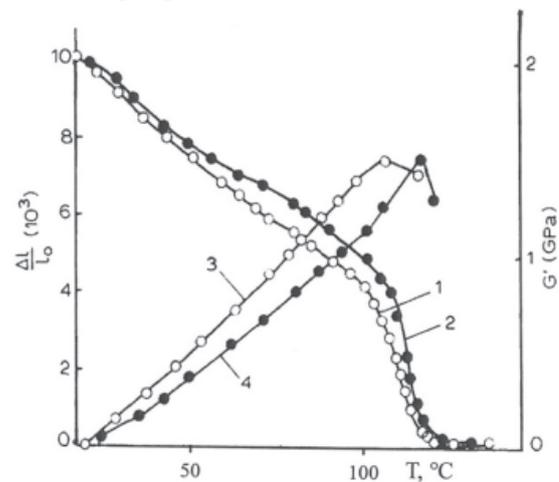


Рис. 5. Температурные зависимости динамического модуля сдвига G' (1, 2) и относительного удлинения $\Delta l/l_0$ (3, 4) для органического стекла СО-120 в исходном состоянии (1, 3) и после сушки при 80°C (2, 4). Количество десорбированной влаги $W = 1,2\%$ [9].

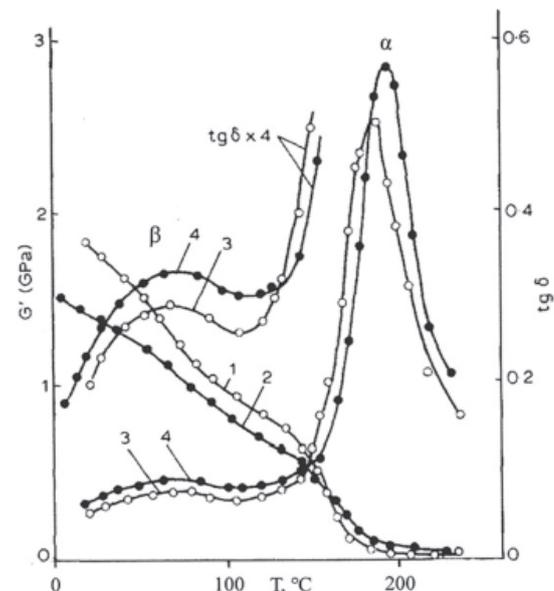


Рис. 6. Температурные зависимости динамического модуля сдвига G' (1, 2) и тангенса угла механических потерь $tg\delta$ (3, 4) для органического стекла Э-2 (ориентированное) в исходном состоянии (1, 3) и после влагонасыщения (2, 4). Количество сорбированной влаги $W = 0,5\%$ [9].

Влияние влаги на физические показатели в исходном состоянии и после старения в условиях теплого влажного климата.

Исследованиями [9] органического стекла марок СО-120 и Э-2 (в ориентированном состоянии) [10], выполненными методами ДМА и линейной дилатометрии, доказано, что сорбированная влага как в исходных образцах, так и после старения в натуральных усло-

виях пластифицирует органическое стекло, увеличивая коэффициент линейного термического расширения α_T , высоту β -максимума $\text{tg}\delta$ и уменьшая G' и температуры стеклования в неупорядоченных и упорядоченных областях полимера (рис. 5, 6). Показано [9], что как в исходном состоянии, так и после старения сорбирующая влага вызывает обратимое пластифицирующее воздействие.

Как отмечают авторы [9], чувствительность α_T к влагосодержанию дает возможность учитывать влияние сезонности на свойства органического стекла для нестационарных климатических условий, и, следовательно, повысить достоверность прогнозирования свойств в условиях климатического старения. Кроме того, в работе [9] показано, что по критерию α_T обратимые и необратимые процессы, происходящие в органическом стекле, легко разделяются.

Влияние природных факторов открытого космоса

Для получения сведений и возможности применения органического стекла в космической технике авторы [15] успешно провели исследования влияние длительного экспонирования стекла СО-120 (ПММА с добавкой фенилсалицилата) [10] в условиях открытого космоса на орбитальной космической станции, как в незащищенном виде, так и с экранированием пленкой фторопласт-4 (ПТФЭ). Были изучены и подробно описаны механизмы физико-химических процессов, протекающих в материале под воздействием факторов космического пространства (ФКП), в том числе с помощью ДМА и линейной dilatометрии.

Так, например, убедительным доказательством протекания реакции второго типа является снижение высоты β -максимума $\text{tg}\delta$ при увеличении времени экспонирования (рис. 7) вследствие уменьшения количества релаксирующих элементов [15]. О чем свидетельствуют и данные, полученные с помощью линейной dilatометрии.

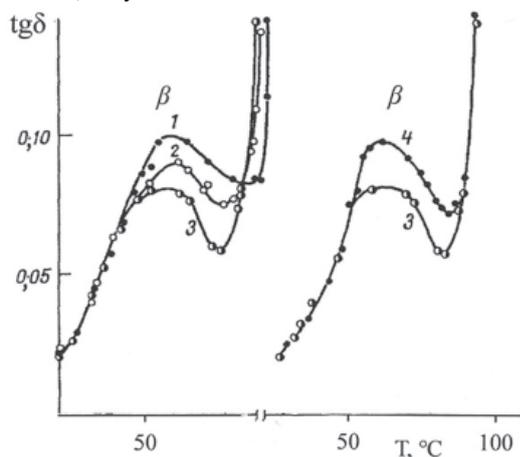


Рис. 7. Влияние продолжительности и условий натурной экспозиции в открытом космическом пространстве на β -максимум механических потерь в СО-120 исходный образец (1), образцы экспонировались 102 суток (2), 456 суток без (3) и с экранированием пленкой фторопласт-4 (ПТФЭ) (4) [15].

Глубокие исследования и полученные в работе [15] данные могут служить реперными точками для корректировки наземных лабораторных испытаний других марок термопластов и полимерных материалов при использовании образцов СО-120 в качестве контрольных, для отслеживания механизмов физико-химических процессов старения при проведении испытаний, имитирующих натурные факторы космического пространства.

Таким образом, использование предлагаемых методов исследования успешно помогает раскрывать сущность старения термопластов в самых разнообразных условиях эксплуатации. Полученные данные представляют значительный интерес, в первую очередь, для исследователей, специализирующихся на проведении ускоренных лабораторных испытаний. Для данного вида испытаний достоверные заключения о степени их корреляции с натурными испытаниями возможны только при идентичности механизмов старения, которые возможно установить, в том числе и при использовании проанализированных методов исследования.

Литература

- ГОСТ 9.906-83 ЕСЗКС Станции климатические испытательные. Общие требования. М.: Стандартинформ. 2018.
- ГОСТ 9.708-83 ЕСЗКС Пластмассы. Методы испытания на старение при воздействии естественных и искусственных климатических факторов. М.: Изд-во стандартов. 1984.
- Вус Я.М., Щерба Н.Д., Тынный А.Н. Спектроскопические исследования фотодеструкции полиметилметакрилата // Физико-химическая механика материалов. 1970. №4. С. 114–116.
- Gilbert A.S., Pethric H.A., Phillips D.W. Acoustic relaxation and infrared spectroscopic measurements of the plasticization of poly (methyl methacrylate) by water // J. of Appl. Polym. Sci. 1977. V. 21. P. 319–330.
- Aras H., Baysal B.M. Dielectric relaxation studies of some linear crosslinked and branched polymers // J of Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. P. 1453–1460.
- Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия. 1973. 295 с.
- Старцев В.О., Молоков М.В., Гребенева Т.А., Ткачук А.И. Динамический механический и термомеханический анализ обратимой пластификации влагой системы эпоксидная диановая смола–диаминодифенилсульфон // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2017. Т. 59. №5. С. 420–429.
- Старцев О.В., Руднев В.П. Аномальное влияние атмосферного старения на сорбцию воды полиметилметакрилатом // Высокомолекулярные соединения. Краткие сообщения. 1988. Т. 30. №1. С. 18–20.
- Starsev O.V., Rudnev V.P., Perov B.V. Reversible moisture effects in the climatic ageing of organic glass // Polymer Degradation and Stability. 1993. V.39. P. 331–338.
- Авиационные материалы. Справочник. Т. 8 Термопластичные, декоративно-отделочные материалы и пенопласты. Под ред. Каблова Е.Н. / М.: изд. ФГУП «ВИАМ». 2002. 140 с.
- Сентюрин Е.Г., Мекалина И.В., Айзатулина М.К., Орлова И.В. Авиационные ориентированные органические стекла АО-120 и АО-120А // Пластические массы. 2019. №5–6. С. 60–62.
- Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. М.: Химия. 1978. 312 с.
- Белоусов В.Н., Коцев Б.Х., Микитаев А.К. Двухстадийность процесса стеклования аморфных полимеров // Доклады АН СССР. 1985. Т. 280. № 5. С. 1140–1143.
- Руднев В.П., Старцев О.В., Куклина Л.С., Абелиев Я.А., Сентюрин Е.Г. Физические свойства органического стекла АО-120 при длительном климатическом старении // Авиационная промышленность. 1990. № 10. С. 63–64.
- Старцев О.В., Руднев В.П., Ивонин Ю.Н., Никишин Е.Ф., Барбашов Е.А., Богатов В.А., Перов Б.В. Влияние натурной экспозиции в космосе на некоторые физические свойства органического стекла // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2577–2584.
- Старцев О.В. Экспериментальное обоснование методики прогнозирования вязкоупругих свойств органического стекла Э-2 при тепловом и тепловакуумном старении // В кн.: Авиационные материалы. Коррозия и старение материалов в морских субтропиках. М.: ОНТИ ВИАМ. 1983 С. 57–65.
- Старцев О.В., Лебедев М.П., Славин А.В., Ноев И.И. Механика разрушения неоднородно стареющих полимерных материалов // Доклады академии наук. 2018. Т. 483. № 5. С. 522–527.